

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-267827

(43) 公開日 平成7年(1995)10月17日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
A 6 1 K	7/032			
	7/00	K		
		N		

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 9 頁)

(21) 出願番号	特願平6-83808	(71) 出願人	000001959 株式会社資生堂 東京都中央区銀座7丁目5番5号
(22) 出願日	平成6年(1994)3月31日	(72) 発明者	友政 哲 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株 式会社資生堂第一リサーチセンター内
		(72) 発明者	高田 浩孝 神奈川県横浜市港北区新羽町1050番地 株 式会社資生堂第一リサーチセンター内

(54) 【発明の名称】 水中油型まつ毛用化粧料

(57) 【要約】 (修正有)

【目的】 特に耐水性、耐汗性、耐皮脂性、耐油性、使用性（なめらかさ）に優れ、しかもまつ毛への繊維の付きが良好な、化粧もちに優れた水中油型まつ毛用化粧料を提供する。

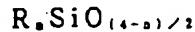
【構成】 外相に水と繊維と水溶性高分子とを含有し、内相に揮発性油分と油溶性樹脂とを含有してなる、水中油型まつ毛用化粧料であって、当該油溶性樹脂が  $R_n SiO((4-n)/2)$ （但し、RはC<sub>1</sub>～C<sub>8</sub>炭化水素基またはフェニル基を；nは1.0乃至1.8の数値を示す）で示される平均式の単位からなる有機シリコン樹脂であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 外相に水と繊維と水溶性高分子とを含有し、内相に揮発性油分と油溶性樹脂とを含有してなる、水中油型まつ毛用化粧料。

【請求項2】 前記油溶性樹脂が下記の化1

【化1】



(式中、Rは炭素数1～6の炭化水素またはフェニル基を表し；nは1.0～1.8の値を表す)で示される平均式の単位からなる有機シリコン樹脂である、請求項1記載の水中油型まつ毛用化粧料。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は水中油型まつ毛用化粧料に係り、さらに詳しくは耐水性、耐汗性、耐皮脂性、耐油性、使用性(なめらかさ)に優れ、しかもまつ毛への繊維の付きが良好な、化粧もちに優れた水中油型まつ毛用化粧料に関する。

【0002】

【従来の技術】まつ毛用化粧料として、まつ毛を長くみせるために処方中に天然ないしは合成の繊維を加えた繊維入りマスカラが従来から用いられている。この従来から用いられている繊維入りマスカラは、乳化タイプ、乳化皮膜タイプおよび油性タイプに大別することができる。

【0003】乳化タイプは、固型、半固型、液状油分～水系を主成分とする水中油型の基剤に繊維を配合してなるものである。これは膜の均一性やのびといった使用性、乾燥性、安定性等に優れ、まつ毛への繊維の付きも良好であるという利点をもつ反面、水、汗、涙などで落ちやすく、経時で目の周囲を汚しやすいという問題点がある。

【0004】この問題点を解決しようとしたのが、固型、半固型、液状油分～水～ポリマーエマルジョン系を主成分とする乳化皮膜型基剤に繊維を配合した乳化被膜タイプのものである。しかしこのタイプのものも、ポリマーエマルジョンを加えることによって水の浸透を遅らせることは可能となったが、ポリマーエマルジョン自体の耐水性が配慮されていないため、水で落としやすいというメリットはあるものの、逆に耐水性は必ずしも完全なものではない。

【0005】また油性タイプは、固型、半固型、液状油分～揮発性分枝炭化水素系を主成分とする基剤に繊維を配合してなるものである。これは耐水性、乾燥性は良好であるが、油性油分等を含むため、繊維がまつ毛の上をすべってしまい、まつ毛への繊維の付きが極端に少なくなり、著しく商品価値を失う。さらに基剤の組成が揮発性分枝炭化水素に固型パラフィン、ワックス、ラノリン誘導体などを溶解し、そこに各種顔料粉末を分散したものであるため、耐油性に劣るという欠点がある。そのた

め、特にマスカラの場合、塗布、乾燥後もまばたきなどにより瞼についている皮脂やファンデーション等の他の化粧品に含まれる油分に溶解し、顔料が塗布皮膜から欠け落ちて下瞼に付着(2次付着)し、目の周囲を汚しやすいという問題がある。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明は上記事情に鑑みてなされたもので、その目的とするところは、耐水性、耐汗性、耐皮脂性、耐油性、使用性(なめらかさ)に優れ、しかもまつ毛への繊維の付きが良好な、化粧もちに優れた水中油型まつ毛用化粧料を提供することにある。

【0007】

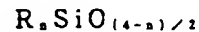
【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記従来例の問題点を解決するために鋭意研究を行った結果、①直接まつ毛に触れる外相部分を水相とし、内相を油相とする水中油型のものを用いることによって、使用性、乾燥性、安全性、安定性等に優れ、かつ②外相(水相)に水溶性高分子を配合することにより、これが接着剤の役割をなし、繊維のまつ毛への付きを良好で確実なものとすることができるということ、さらに③内相(油相)に揮発性油分と油溶性樹脂を配合させることにより、水が揮散して乳化が破壊し、繊維も含めた皮膜が油溶性樹脂によって形成され、乾燥後に耐水性を著しく向上させることができるということ、等の知見を得、これらの知見に基づいて本発明を完成するに至った。

【0008】すなわち本発明によれば、外相に水と繊維と水溶性高分子とを含有し、内相に揮発性油分と油溶性樹脂とを含有してなる水中油型まつ毛用化粧料が提供される。

【0009】また本発明によれば、上記油溶性樹脂が下記の化2

【0010】

【化2】



(式中、Rは炭素数1～6の炭化水素またはフェニル基を表し；nは1.0～1.8の値を表す)で示される平均式の単位からなる有機シリコン樹脂である、上記水中油型まつ毛用化粧料が提供される。

【0011】以下、本発明について詳述する。

【0012】まず外相(水相)について説明する。本発明においては、外相に水、繊維および水溶性高分子を必須構成成分として含む。

【0013】本発明で用いられる繊維としては、一般に繊維入りまつ毛用化粧料に用いられる繊維であればいずれを用いてもよく、例えば0.5デニールナイロン擬毛、3デニールナイロン擬毛、11デニールナイロン擬毛等が挙げられる。また、これら繊維を着色したものであってもさしつかえない。

【0014】これらの繊維は単独で用いてもよく、ある

いは混合して用いてもよい。繊維の配合量は化粧料全重量に対して0.5～12重量%であるのが好ましく、より好ましくは1～10重量%である。配合量が少なすぎると繊維を含有させる効果がなく、一方、多すぎると繊維どうしがからみついてさばきにくく、仕上がりがよくない。

【0015】水溶性高分子としては、化粧品用として一般的に使用されているものであれば、天然水溶性高分子、半合成水溶性高分子、合成水溶性高分子等、いずれを用いてもよい。

【0016】天然水溶性高分子としては、例えばグアーガム、ローカストビングム、クインスード、カラギーナン、ガラクトン、アラビアガム、トラガカントガム、ペクチン、マンナン、デンプン、キサンタンガム、デキストラン、サクシノグルカン、カードラン、ヒアルロン酸、ゼラチン、カゼイン、アルブミン、コラーゲン等が挙げられる。

【0017】半合成水溶性高分子としては、例えばメチルセルロース、エチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、カルボキシメチルセルロース、メチルヒドロキシプロピルセルロース等のセルロース系高分子；可溶性デンプン、カルボキシメチルデンプン、メチルデンプン等のデンプン系；アルギン酸プロピレングリコールエステル、アルギン酸塩等のアルギン酸系高分子；多糖類系誘導体等が挙げられる。

【0018】合成水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ポリビニルピロリドン、ポリビニルメチルエーテル、カルボキシビニルポリマー、ポリアクリル酸ナトリウム、ポリエチレンオキシド、エチレンオキシド-プロピレンオキシドブロック共重合体などが挙げられる。

【0019】これらのなかでも、皮膜形成能が高く接着性の高いポリビニルアルコール、アラビアガム、ポリビニルピロリドン、カルボキシビニルポリマー（例えば、B. F. グッドリッチ（株）のカーボボール934、同940、同941等）、ヒドロキシプロピルセルロース（例えば、日本曹達（株）の「HPC-M等」、メチルセルロース（信越化学工業（株）の「メトロース」等）等が好適に用いられる。

【0020】水溶性高分子は単独で用いてもよく、あるいは二種以上を組み合わせ用いてもよい。

【0021】これら水溶性高分子の配合量は、化粧料全重量に対し0.01～10重量%配合されるのが好ましく、まつ毛への繊維の付きをよくするという点からは0.1～10重量%がより好ましく、さらには0.5～10重量%が最も好ましい。

【0022】なお、本発明ではこの外相（水相）中にさらに色材を配合させてもよい。色材は一般の化粧品に用いられている色材であればいずれも使用することがで

き、例えばカーボンブラック、カーミン、タルク、また赤色201号などの有機顔料等の色材、さらにナイロン、ポリエチレン等の樹脂粉末ならびにそれらを着色したもの、カオリン、炭酸カルシウム、亜鉛華、二酸化チタン、赤酸化鉄、黄酸化鉄、黒酸化鉄、群青、紺青、低次酸チタン、コバルトバイオレット、酸化クロム、水酸化クロム、チタン酸コバルト、オキシ塩化ビスマス、チタン-マイカ系パール顔料等の無機顔料等が挙げられる。なおこれら色材は、疎水化表面処理を施したものを10 用いてもよく、また後述の内相（油相）中に配合させてもよい。

【0023】その他、一般に化粧品に用いられるポリマーエマルジョン樹脂を適宜配合してもよい。このポリマーエマルジョン樹脂として、例えばアクリル酸エチル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸ブチル、メタクリル酸、塩化ビニリデン等のモノマーと塩酸ビニルとの共重合エマルジョン等が挙げられる。

【0024】さらに上記以外にも、目的に応じて本発明の効果を損なわない量的、質的範囲内で防腐剤、アルコール、多価アルコール、薬剤、界面活性剤、増粘剤、粘土鉱物、香料、酸化防止剤、紫外線吸収剤、保湿剤等を配合してもよい。

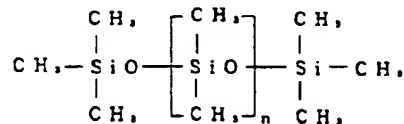
【0025】本発明においては、外相（水相）の配合量は化粧料全重量に対し30～95重量%が好ましく、使用感（なめらかさ）の点からは40～95重量%がより好ましく、さらには50～90重量%が最も好ましい。

【0026】次に内相（油相）について説明する。本発明においては、内相に揮発性油分および油性樹脂を必須構成成分として含む。

【0027】本発明で用いられる揮発性油分は、油性樹脂に対して溶媒となり得るものであればよく、室温における沸点が60～260℃の範囲にある炭化水素油やシリコン油等が好適に用いられる。具体的には、例えばアイソパー（登録商標）A、同C、同D、同E、同G、同H、同K、同L、同M（以上、いずれもエクソン（株）製）、ソルトロール（登録商標）100、同130、同220（以上、いずれもフィリップス（株）製）等が市販品として挙げられ、また下記化3、化4

【0028】

40 【化3】

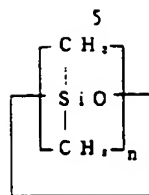


（式中、nは0～3の整数を示す）

【0029】

【化4】

50



(式中、 $n$ は4～6の整数を示す)で表される有機シリコーン油等が挙げられる。具体的には、オクタメチルテトラシクロシロキサン(例えば、信越シリコーン(株)製「エキセコールD-4」、東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製「SH244」「SH344」)、デカメチルシクロペンタシロキサン(例えば、信越シリコーン(株)製「エキセコールD-5」、東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製「SH245」「DC345」)、ドデカメチルシクロヘキサシロキサン(例えば、東レ・ダウコーニング・シリコーン(株)製「DC246」)等が挙げられる。

【0030】本発明で用いられる油溶性樹脂としては、フッ素樹脂、シリコーン樹脂、芳香族系炭化水素樹脂、テルペン系樹脂、ポリブテン、ポリイソブレン、アルキド樹脂、PVP変性ポリマー等が挙げられる。

【0031】フッ素樹脂は、パーフルオロアルキル基含有アクリル樹脂、パーフルオロアルキル基含有メタクリル樹脂など炭化水素系の主鎖にペンダント型にパーフルオロアルキル基をもつもの；ポリフッ化ビニリデンなどのように主鎖自身がフルオロカーボンであるもの；フルオロエチレンと炭化水素系ビニルエーテルのラジカル共重合により得られる主鎖に、炭化水素部分とフルオロカーボン部分の両方をもつもの等が挙げられるが、揮発性油分に対し溶解するものであれば、上記化合物に限定されるものではない。なお、このフッ素樹脂を揮発性油分に溶解させた形で市販されているものとして、例えばフロコートEC-104、同-106、同-200、同-300(以上、いずれも旭硝子(株)製)等が挙げられる。

【0032】シリコーン樹脂は、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{RSiO}_{1.5}$ 、 $\text{R}_2\text{SiO}$ ( $\text{R}$ は水素、炭素数1～6の炭化水素基またはフェニル基を表す)なる構造単位からなる共重合体、あるいはその末端を $\text{R}_2\text{SiO}_{1.5}$ ( $\text{R}$ は上記と同じ)で封鎖した共重合体であり、具体的にはKR-285、同-278、同-114(以上、いずれも信越化学工業(株)製)等が市販品として例示される。また、ジメチルポリシロキサンの重合度( $n$ )が5,000～8,000のシリコーンゴムも用いることができる。

【0033】また、芳香族系炭化水素樹脂として日石ネオポリマーT、同120、同140(いずれも日本石油(株)製)；テルペン系樹脂としてQuintone A-100、同B-170、同C-100(いずれも日本ゼオン(株)製)；ポリブテンとしてポリブテン20(出光石油(株)製)；ポリイソブレンとしてエスコ

レツ1071、同1103(いずれもエクソン(株)製)；アルキド樹脂としてベッコゾールEL8011、ソリッドベッコゾールNo. 31、同No. 96(いずれも大日本インキ(株)製)；PVP変性ポリマーとしてGanex V-216、同V-220(いずれも五協産業(株)製)等が、それぞれ市販品として例示的に挙げられる。

【0034】油溶性樹脂としては、上記樹脂のなかでも特に上記化2で示される平均式単位からなる有機シリコーン樹脂を用いたときに良好な皮膜が得られ、耐水性、耐汗性、耐油性等の点で好ましい。さらにこの有機シリコーン樹脂のなかでも、平均式 $\text{R}_2\text{SiO}_{1.5}$ 単位( $\text{R}$ は上記化2で定義したとおり)； $\text{SiO}_2$ 単位(0.5:1)～(1.5:1)(モル比)であるよう $\text{R}_2\text{SiO}_{1.5}$ 単位と $\text{SiO}_2$ 単位とを組み合わせる配合された有機シリコーン樹脂が特に好ましい。

【0035】この油溶性樹脂は、固相分として内相(油相)全量中に2～60重量%含有されるのが好ましく、使用性(なめらかさ)の点から2～50重量%であるのがより好ましく、さらに耐水、耐油性の点から5～50重量%が特に好ましい。

【0036】なお、油相中には、その他目的に応じて本発明の効果を損なわない量的、質的範囲内で化粧料に一般的に用いられる固型、半固型、液状油分、薬剤、乳化剤、増粘剤、紫外線吸収剤、粘土鉱物、香料、あるいは他の揮発性成分等を配合してもよい。

【0037】本発明においては、内相(油相)の配合量は化粧料全重量に対し5～70重量%が好ましく、使用感(なめらかさ)の点から5～60重量%がより好ましく、さらには10～50重量%が最も好ましい。

【0038】

【実施例】次に、実施例によりさらに本発明を詳述する。本発明はこれによって限定されるものではない。なお、配合量(%)は重量%である。

【0039】実施例に先立ち、本発明の評価試験方法および評価方法について説明する。

【0040】＜評価方法＞

【水との接触角】平板(スライドガラス板)上に各試料を一定厚(0.8mm)塗布し、1昼夜乾燥させた後、水滴を落として5分後の水の接触角を測定した。接触角が大きいほど撥水性が高く、耐水性に優れる。

【耐油試験】5mm×3cmのアクリル板に各試料を一定厚(0.8mm)塗布し、これをファンデーションオイル成分(流動パラフィン：イソステアリン酸=1:1)に浸漬し、25℃にて放置した。翌日、皮膚成分の状態を評価した。

【0041】◎：皮膜が完全に残っている

○：皮膜が3/4以上残っている

△：皮膜が1/2以上残っている

×：皮膜が1/2未満しか残っていない

また、以下の項目について専門パネル20名による実使用テストにて試験、評価した。

〔耐汗性、耐皮脂性〕各試料をまつ毛に塗布し、晴天時にテニスを2時間実施し、十分に汗をかいた後、肉眼にて判定した。

【0042】◎： 18名以上が、繊維落ち並びににじみなしと回答

○： 14～17名が、繊維落ち並びににじみなしと回答

△： 8～13名が、繊維落ち並びににじみなしと回答 10

×： 7名以下が、繊維落ち並びににじみなしと回答

〔耐水性〕各試料をまつ毛に塗布し、シャワーを2分当てた後、肉眼にて判定した。

【0043】◎： 18名以上が、繊維落ち並びににじみなしと回答

○： 14～17名が、繊維落ち並びににじみなしと回答

△： 8～13名が、繊維落ち並びににじみなしと回答\*

#### 比較例1 (乳化皮膜型マスカラ)

A：ベントナイト	2.0%
カルボキシメチルセルロースナトリウム (低粘度)	0.2%
精製水	10.0%
B：ラウリル硫酸ナトリウム	0.1%
ブチレングリコール	1.5%
精製水	35.3%
C：ミツロウ	6.5%
流動パラフィン	3.5%
カーボンブラック	1.5%
D：ステアリン酸	1.0%
カルナバロウ	5.0%
E：モルホリン	0.4%
F：酢酸ビニルエマルジョン	30.0%
防腐剤	適量
G：ナイロンファイバー3d	3.0%

#### 製法

(1) ベントナイトとカルボキシメチルセルロースナトリウムを乾燥状態で混ぜ、熱した精製水に加え膨潤させて均一にした(A)。

(2) これにBを加え65～70℃に加熱した。

(3) CにDを加え、加熱して融解し、放冷して熱ロー※40

#### 比較例2 (油性乳化型マスカラ)

カルナバロウ	7.0%
ミツロウ	2.0%
マイクロクリスタリンワックス	20.0%
ラノリン	0.4%
流動ポリイソブチレン	53.6%
有機変性ベントナイト	3.0%
酸化鉄ブラック	10.0%
防腐剤	適量
ナイロンファイバー3d	4.0%

\* ×： 7名以下が、繊維落ち並びににじみなしと回答

〔耐油性〕各試料をまつ毛に塗布し、晴天時にテニスを2時間実施し、十分に汗をかいた後、下絵への2次付着の有無を肉眼にて判定した。

【0044】◎： 18名以上が、繊維落ち並びに2次付着なしと回答

○： 14～17名が、繊維落ち並びに2次付着なしと回答

△： 8～13名が、繊維落ち並びに2次付着なしと回答

×： 7名以下が、繊維落ち並びに2次付着なしと回答

〔使用性、繊維のまつ毛への付き〕各試料をまつ毛に塗布するときの繊維のまつ毛への付きの満足度および塗布のしやすさ(なめらかさ)などを総合評価した。

【0045】○： 15名以上が、良好と回答

△： 8～14名が、良好と回答

×： 7名以下が、良好と回答。

【0046】<実施例>

※ルミルで練った後、再融解して70℃に加熱した。

(4) AとBの混合物にEを加え、ここにさらにCとDの混合物を加えて乳化した後、Gを加えて攪拌しながら冷却した後、マスカラ容器に充填した。

【0047】

製法

流動ポリイソブチレンの一部に有機変性ペントナイトを加え、コロイドミルを通して分散、ゲル化させた。次にワックス類および防腐剤を混合、加熱して溶かし、顔料を加えた後冷却してロールミルで練り、再び加熱して溶\*

\* 加した中に、ペントナイトゲルと残部の流動ポリイソブチレンを加え、攪拌しながら冷却した。さらにナイロンファイバーを加え攪拌した後、マスカラ容器に充填した。

【0048】

比較例3

## 油相

流動イソブチレン	26.0%
有機変性粘土鉱物	2.0%
ポリイソブレン樹脂	12.0%
香料	適量

## 水相

水	36.0%
水膨潤性粘土鉱物	3.0%
プロピレングリコール	5.0%
防腐剤	適量
ナイロンファイバー3d	3.0%
ナイロンファイバー11d	2.0%
POE(15)オレイルエーテル	1.0%
酸化鉄ブラック	10.0%

製法

油相： 一部の流動イソブチレンを90℃に加熱し、ポリイソブレン樹脂を溶解し、その後、残りの流動イソブチレンおよび他の油相成分を混合し、そのまま攪拌、冷却した。

水相： 一部の水に水膨潤性粘土鉱物を入れ、ホモミキサーで十分に膨潤させた後、残りの水相成分を入れ、攪\*

※ 拌した。

【0049】次いで、上記のように調製した水相に、室温で攪拌を行いながら徐々に油相を加えながら乳化させ、さらにホモミキサーまたはディスパーで十分に乳化させた後、マスカラ容器に充填した。

【0050】

比較例4

## 油相

オクタメチルテトラシクロロキサン	46.0%
有機変性粘土鉱物	4.0%
香料	適量

## 水相

水	26.0%
水膨潤性粘土鉱物	3.0%
プロピレングリコール	5.0%
防腐剤	適量
ナイロンファイバー3d	4.0%
POE(15)オレイルエーテル	1.0%
酸化鉄ブラック	10.0%
ポリビニルアルコール	1.0%

製法

油相： 一部のオクタメチルテトラシクロロキサンに有機変性粘土鉱物を溶解し、室温にて十分攪拌し、ゲル化させた。これに残りの他の油相成分を混合し、そのまま攪拌した。

水相： 一部の水に水膨潤性粘土鉱物を入れ、ホモミキサーで十分に膨潤させた後、残りの水相成分を入れ、攪★

★ 拌した。

【0051】次いで、上記のように調製した水相に室温で攪拌を行いながら徐々に油相を加えながら乳化させ、さらにホモミキサーまたはディスパーで十分に乳化させた後、マスカラ容器に充填した。

【0052】実施例1

## 油相

流動イソブチレン	26.0%
----------	-------

11	12
有機変性粘土鉱物	2.0%
ポリイソブレン樹脂	12.0%
香料	適量
水相	
水	35.5%
水膨潤性粘土鉱物	3.0%
プロピレングリコール	5.0%
防腐剤	適量
ナイロンファイバー3d	3.0%
ナイロンファイバー11d	2.0%
POE(15)オレイルエーテル	1.0%
酸化鉄ブラック	10.0%
ポリビニルアルコール	0.5%

製法

油相： 一部の流動イソブチレンを90℃に加熱し、ポリイソブレン樹脂を溶解し、その後、残りの流動イソブチレンおよび他の油相成分を混合し、そのまま攪拌、冷却した。

水相： 一部の水に水膨潤性粘土鉱物を入れ、ホモミキサーで十分に膨潤させた後、残りの水相成分を入れ、攪\*20

\* 拌した。

【0053】次いで、上記のように調製した水相に、室温で攪拌を行いながら徐々に油相を加えながら乳化させ、さらにホモミキサーまたはディスパーで十分に乳化させた後、マスカラ容器に充填した。

【0054】実施例2

油相	
流動イソブチレン	35.0%
有機変性粘土鉱物	3.0%
ポリイソブレン樹脂	12.0%
香料	適量
水相	
水	26.0%
水膨潤性粘土鉱物	3.0%
プロピレングリコール	5.0%
防腐剤	適量
ナイロンファイバー3d	3.0%
ナイロンファイバー11d	2.0%
酢酸ビニルエマルジョン	0.5%
POE(15)オレイルエーテル	1.0%
酸化鉄ブラック	10.0%
ポリビニルアルコール	0.5%

製法

上記実施例1と同様にして調製し、マスカラ容器に充填※

※した。

【0055】実施例3

油相	
流動イソブチレン	27.0%
有機変性粘土鉱物	3.0%
ポリイソブレン樹脂	10.0%
香料	適量
水相	
水	36.0%
水膨潤性粘土鉱物	3.0%
プロピレングリコール	5.0%
防腐剤	適量
ナイロンファイバー3d	4.0%
POE(15)オレイルエーテル	1.0%

13

ポリビニルアルコール

14

1.0%

製法

\*した。

上記実施例1と同様にして調製し、マスカラ容器に充填\* 【0056】実施例4

## 油相

オクタメチルテトラシクロシロキサン 41.0%

有機変性粘土鉱物 4.0%

有機シリコーン樹脂 5.0%

 $((CH_3)_3SiO_{1/2} : SiO_2 = 1:1)$ 

香料 適量

## 水相

水 26.0%

水膨潤性粘土鉱物 3.0%

プロピレングリコール 5.0%

防腐剤 適量

ナイロンファイバー3d 4.0%

POE(15)オレイルエーテル 1.0%

酸化鉄ブラック 10.0%

ポリビニルアルコール 1.0%

製法

※拌した。

油相：一部のオクタメチルテトラシクロシロキサンに有機変性粘土鉱物を溶解し、室温にて十分攪拌し、ゲル化させた。これに残りの他の油相成分を混合し、そのまま攪拌した。

水相：一部の水に水膨潤性粘土鉱物を入れ、ホモミキサーで十分に膨潤させた後、残りの水相成分を入れ、攪拌

【0057】次いで、上記のように調製した水相に室温で攪拌を行いながら徐々に油相を加えながら乳化させ、さらにホモミキサーまたはディスパーで十分に乳化させた後、マスカラ容器に充填した。

【0058】実施例5

## 油相

流動イソブチレン 34.0%

有機変性粘土鉱物 4.0%

有機シリコーン樹脂 12.0%

 $((CH_3)_3SiO_{1/2} : SiO_2 = 1:1)$ 

香料 適量

## 水相

水 25.5%

水膨潤性粘土鉱物 3.0%

プロピレングリコール 5.0%

防腐剤 適量

ナイロンファイバー3d 3.0%

ナイロンファイバー11d 2.0%

POE(15)オレイルエーテル 1.0%

酸化鉄ブラック 10.0%

ポリビニルアルコール 0.5%

製法

★拌した。

油相：一部の流動イソブチレンに有機変性粘土鉱物を加えて溶解し、室温にて十分攪拌し、ゲル化させた。これに、残りの他の油相成分を混合し、そのまま攪拌冷却した。

水相：一部の水に水膨潤性粘土鉱物を入れ、ホモミキサーで十分に膨潤させた後、残りの水相成分を入れ、攪拌

【0059】次いで、上記のように調製した水相に室温で攪拌を行いながら徐々に油相を加えながら乳化させ、さらにホモミキサーまたはディスパーで十分に乳化させた後、マスカラ容器に充填した。

【0060】実施例6

## 油相

オクタメチルテトラシクロシロキサン 34.0%



15	16
有機変性粘土鉱物	4.0%
有機シリコン樹脂	12.0%
$((CH_3)_2SiO_{1/2} : SiO_2 = 1:1)$	
香料	適量
水相	
水	22.0%
水膨潤性粘土鉱物	3.0%
プロピレングリコール	5.0%
防腐剤	適量
ナイロンファイバー3d	3.0%
ナイロンファイバー11d	2.0%
酢酸ビニルエマルジョン	1.0%
POE(15)オレイルエーテル	1.0%
酸化鉄ブラック	10.0%
ポリビニルアルコール	3.0%

## 製法

上記実施例4と同様にして調製し、マスカラ容器に充填した。

【0061】このようにして比較例1〜4で得た比較例\*

\*品、実施例1〜6で得た実施例品を用いて、上記の評価試験を行った。結果を表1に示す。

【0062】

【表1】

	比較例				実施例					
	1	2	3	4	1	2	3	4	5	6
水との接触角(°)	112	115	122	109	111	112	108	110	101	107
耐油試験	△	×	×	○	○	○	○	●	●	●
耐汗、耐皮脂性	×	△	×	△	●	●	●	●	●	●
耐水性	×	○	×	×	○	○	●	○	○	○
耐油性	×	△	△	○	○	○	●	○	●	○
使用性、繊維のまつ毛への付き	○	×	×	○	○	○	○	△	○	○

表1の結果から明らかなように、本発明に係る実施例品は、耐水性、耐汗性、耐皮脂性、耐油性、使用性（なめらかさ）のいずれにおいても優れ、しかもまつ毛への繊維付きが良好で、化粧もちに優れる。

【0063】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば、

外相に水と繊維と水溶性高分子とを含有し、内相に揮発性油分と油溶性樹脂とを含有するようにしたので、耐水性、耐汗性、耐皮脂性、耐油性、使用性（なめらかさ）のいずれにおいても優れ、しかもまつ毛への繊維付きが良好で、化粧もちに優れた水中油型まつ毛用化粧料を提供することができるという効果を奏する。

(19)



JAPANESE PATENT OFFICE

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **07267827 A**

(43) Date of publication of application: 17.10.95

(51) Int. Cl.

**A61K 7/032**

**A61K 7/00**

(21) Application number: **06083808**

(22) Date of filing: **31.03.94**

(71) Applicant: **SHISEIDO CO LTD**

(72) Inventor: **TOMOMASA SATORU  
TAKADA HIROTAKA**

(54) **O/W-TYPE COSMETIC FOR EYELASH**

(57) Abstract

PURPOSE: To provide an O/W-type cosmetic for eyelash especially excellent in water, resistances to sweat, sebum and oil, and, applicability (smoothness) good in adhesivity of fibers to the eyelash and giving highly durable makeup.

CONSTITUTION: This O/W-type cosmetic for eyelash

contains water, fibers and a water-soluble polymer in the outer phase and a volatile oil component and an oil-soluble resin in the inner phase. The oil-soluble resin is an organic silicone resin having units expressed by formula  $R_nSiO_{(4-n)/2}$  (R is a 1-6C hydrocarbon group or phenyl group; (n) is 1.0-1.8) on an average.

COPYRIGHT: (C)1995,JPO

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-179795

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 9 D 5/44	PRG			
C 0 8 G 77/452	NUM			
C 0 9 D 175/04	PHP			
// C 0 8 G 18/63	NEP			

審査請求 未請求 請求項の数 2 F D (全 10 頁)

(21) 出願番号	特願平5-347536	(71) 出願人	000004341 日本油脂株式会社 東京都渋谷区恵比寿四丁目20番3号
(22) 出願日	平成5年(1993)12月24日	(71) 出願人	000187068 昭和高分子株式会社 東京都千代田区神田錦町3丁目20番地
		(72) 発明者	出島 宏一 兵庫県西宮市門戸岡田町6-11
		(72) 発明者	野口 武 京都府綴喜郡田辺町花住坂3-16-1
		(72) 発明者	三瀬 剛志 兵庫県相生市汐見台3-3
		(74) 代理人	弁理士 菊地 精一

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 カチオン電着塗料用樹脂組成物

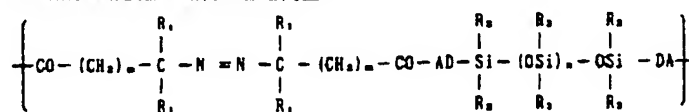
(57) 【要約】

\* させたカチオン電着塗料用樹脂組成物。

【目的】 安価であり、一回の塗装により充分な塗膜が形成でき、かつその塗膜は美麗であって、艶消しから光沢まで自由に調整できる新規な耐候性、耐汚染性を向上\*

【構成】 一般式 (1)

【化1】



--- (1)

で表される繰り返し単位を有する分子量が1500~100000のポリシロキサン化合物の存在下、アミノ基含有重合性不飽和単量体、水酸基含有不飽和酸単量体及び重合性不飽和単量体の混合単量体98~40重量%を溶媒中でラジカ

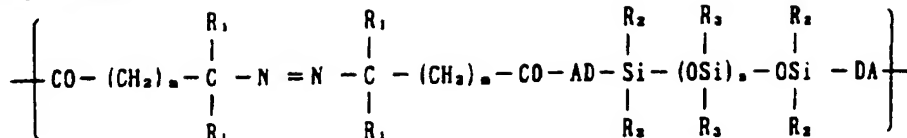
ル重合させ、この共重合体樹脂にブロックイソシアネート化合物を混合し、次いで該樹脂を酸で中和した後、水性化することにより得られるカチオン電着塗料用樹脂組成物。

1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式(1)



... (1)

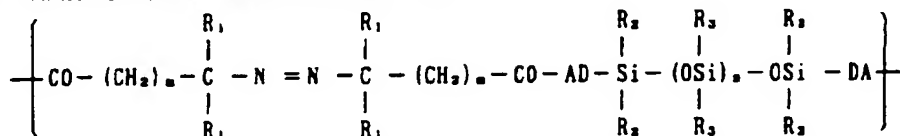
【式中、R<sub>1</sub>は同一または異なる炭素数6以下の低級アルキル基またはニトリル基を示し、R<sub>2</sub>は同一または異なる炭素数6以下の低級アルキル基を示し、R<sub>3</sub>は同一または異なるハロゲン原子置換もしくは非置換のアルキル基またはフェニル基を示す。mは同一または異なる0または1~6の数を示し、nは0または1~200の数を示し、Aは-O-または-NH-を示し、Dは(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>、(但し、sは同一または異なる0または1~6の数)または-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-を示す。】で表される繰り返し単位を有し、1分子中に少なくとも1個のアゾ結合を有する数平均分子量が1,500~100,000のアゾ基含有ポリシロキサン化合物の2~60重量%の存在下、アミノ基含有重合性不飽和単量体、水酸基含有不飽和単量体、及びこれと共重合可能な重合性不飽和単量体の混合単量体98~40重量%を溶媒中でラジカル重合させ、得られたブロック共重合体樹脂にブロックイソシアネート化合物を混合し、次いで該樹脂を酸で中和した後、水性化することを特徴とするカチオン電着塗料用樹脂組成物。

【請求項2】 アミノ基含有重合性不飽和単量体を樹脂固形分1Kgあたり0.4~1.0モル、水酸基含有不飽和単量体を樹脂固形分1Kgあたり0.5~3.0モル用いる請求項1記載のカチオン電着塗料用樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐候性、耐汚染性、付※



... (1)

【式中、R<sub>1</sub>は同一または異なる炭素数6以下の低級アルキル基またはニトリル基を示し、R<sub>2</sub>は同一または異なる炭素数6以下の低級アルキル基を示し、R<sub>3</sub>は同一または異なるハロゲン原子置換もしくは非置換のアルキル基またはフェニル基を示す。mは同一または異なる0または1~6の数を示し、nは0または1~200の数を示し、Aは-O-または-NH-を示し、Dは(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>、(但し、sは同一または異なる0または1~6の数)または-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-を示す。】で表される繰り返し単位を有し、1分子中に少なくとも1個のアゾ結合を有する数平均分子量が1,500~100,000のアゾ基含有ポリシロキサン化合物の2~60重量%の存在下、アミノ基含有重合性不飽和単量体（以下アミノ基含有モノマーという。）、水酸基含有不飽和単量体（以下、水酸基含有モノマーという。）、及びこれと共重合可能な重合性不飽和単量体（以下共重合性モノマーという。）の混合単量体98~40重量%を溶媒中でラジカル重合させ、得られたプロ

\*【化1】

※着性、耐水性に優れ、塗膜光沢を容易に調整できるカチオン電着塗料用樹脂組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来よりカチオン電着塗料用樹脂はアニオン電着塗料用樹脂に比べ、高耐食性を有することにより自動車、家庭用電化製品、その他の機器類などに広く利用されてきた。この中でも家庭用電化製品等は自動車とは異なり、コストダウンのため1回塗装仕上げが要求される。これらの塗料への要望として任意の塗面光沢が望まれ、このための塗料としてアクリルカチオン電着塗料用樹脂が開発されているが、耐候性や耐汚染性の面ではまだ充分でない。特に屋外や風雨にさらされる場所に設置せざるを得ない家庭用電化製品などの塗料としては、耐候性、耐汚染性などの性質が必要とされる。耐候性、耐汚染性は塗膜の表面物性に大きく依存するものであり、当然これらの性能に優れているフッ素樹脂なども検討されているが、価格の面であまり実用的ではない。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】本発明は安価であり、一回の塗装により充分な塗膜が形成でき、かつその塗膜は美麗であって、艶消しから光沢まで自由に調整できる新規な耐候性、耐汚染性を向上させたカチオン電着塗料用樹脂組成物を提供することを目的とする。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式(1)

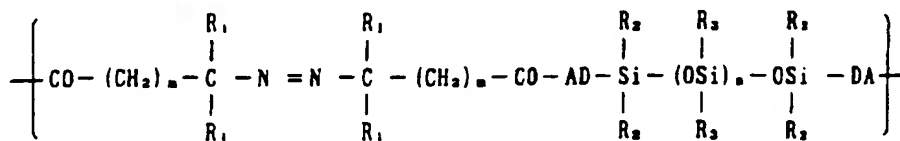
【化2】

す。】で表される繰り返し単位を有し、1分子中に少なくとも1個のアゾ結合を有する数平均分子量が1,500~100,000のアゾ基含有ポリシロキサン化合物の2~60重量%の存在下、アミノ基含有重合性不飽和単量体（以下アミノ基含有モノマーという。）、水酸基含有不飽和単量体（以下、水酸基含有モノマーという。）、及びこれと共重合可能な重合性不飽和単量体（以下共重合性モノマーという。）の混合単量体98~40重量%を溶媒中でラジカル重合させ、得られたプロ

3

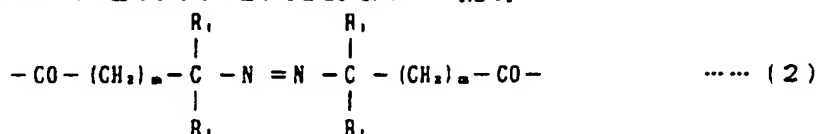
ック共重合体樹脂にブロックイソシアネート化合物を混合し、次いで該樹脂を酸で中和した後、水性化することにより得られるカチオン電着塗料用樹脂組成物を開発することにより上記の目的を達成した。

【0005】以下に本発明を更に詳細に説明する。本発明は、アミノ基含有モノマー、水酸基含有モノマー、及びこれと共重合性モノマーの混合単量体から導かれる共重合体単位(Z)と、アゾ基含有ポリシロキサン化合物\*



【式中R<sub>1</sub>は同一または異なる炭素数6以下の低級アルキル基またはニトリル基を示し、R<sub>2</sub>は同一または異なる炭素数6以下の低級アルキル基を示し、R<sub>3</sub>は同一または異なるハロゲン原子置換もしくは非置換のアルキル基またはフェニル基を示す。mは同一または異なる0または1~6の整数を示し、nは0または1~200の整数を示し、Aは-O-または-NH-を示し、Dは(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub> (但し、sは同一または異なる0または1~6の整数)または-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>、-O-(CH<sub>2</sub>)<sub>s</sub>-を示す]で表される繰り返し単位を有し、1分子中に少なくとも1個のアゾ結合を有する数平均分子量が1,500~100,000のものである。

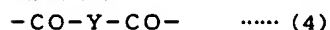
【0007】なお、上記一般式(1)において、R<sub>1</sub>またはR<sub>2</sub>における低級アルキル基としては、例えばメチル、エチル、プロピル、イソプロピル、ブチル、t-ブチル、ペンチル、ヘキシル基などの炭素数1~6の直鎖または分岐状のアルキル基を挙げることができる。ま※



【式中、R<sub>1</sub>およびmは前記に同じ。】で表される構成成分と一般式(3)



【式中、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、A、Dおよびnは前記に同じ。】で表される構成成分とが交互に結合していることはもちろんのこと、一般式(2)で表される構成成分の一部が一般式(4)



【式中、Yはアルキレン基、アルケニレン基、フェニレン基などの二価の炭化水素残基を示す。】で表される構

\*から導かれるポリシロキサン単位(X)との各単位が、主にZ-X、Z-X-Z及び/または-(Z-X)<sub>n</sub>に結合してなるブロック共重合体を主成分とするカチオン電着塗料用樹脂に関する。

【0006】本発明のカチオン電着塗料用樹脂組成物の製造に用いるアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、一般式(1)

【化3】

※た、R<sub>3</sub>におけるアルキル基としては、上記低級アルキル基に加えてヘプチル、オクチル、ノニル、デシル、ウンデシル及びドデシル基などの炭素数7~12の直鎖または分岐状のアルキル基を挙げることができる。

【0008】更に、ハロゲン原子置換のアルキル基としては、上記アルキル基がハロゲン化されたもの、例えばクロロメチル、ブロモメチル、トリフルオロメチル、2-クロロエチル、3-クロロプロピル、3-プロモプロピル、3,3,3-トリフルオロプロピル、1,1,2,2-テトラヒドロパーフルオロオクチル基が挙げられる。またハロゲン原子としては、例えばフッ素原子、塩素原子、臭素原子、ヨウ素原子を挙げることができる。

【0009】一般式(1)で表される繰り返し単位を有するアゾ基含有ポリシロキサン化合物としては、一般式(2)

【化4】

★【化5】

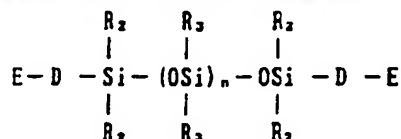
成成分で置き換えられたものをも包含する。一般式(4)で表される構成成分で置き換え得る量は、アゾ基含有ポリシロキサン化合物のラジカル重合活性が消失しない量を限度とする。

【0010】一般式(4)に対応する化合物である二塩基酸の例としては、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、コルク酸、アゼライン酸、セ

5

バシン酸、フマル酸、イタコン酸、テレフタル酸、イソフタル酸、フタル酸などを挙げることができる。

【0011】前記一般式(1)で表されるアゾ基含有ボ\*



..... (5)

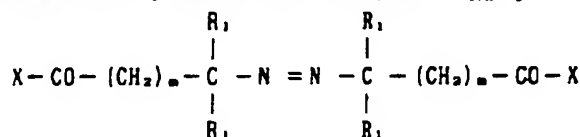
【式中、Dは(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、または-(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>、OCH<sub>3</sub>、CH<sub>3</sub>、-、EはNH<sub>2</sub>またはOHを示し、R<sub>2</sub>、R<sub>3</sub>、m及びnは前記に同じ。】で表されるポリシロキサン※

\*リシロキサン化合物は、例えば一般式(5)

【化6】

※n(ジシロキサンも含む)セグメントを含有するジアミンまたはジヒドロキシ化合物と、一般式(6)

【化7】



..... (6)

【式中、R<sub>1</sub>、mは前記に同じ。Xはハロゲン原子を示す。】で表されるアゾ基を含有する二塩基酸ジハライドとを反応させることにより高収率で製造することができる。また、アゾ基含有ポリシロキサン化合物の内、前記一般式(6)で表される構成成分を有するものを製造する場合は、上記一般式(6)のアゾ基を含有する二塩基酸ジハライドを対応する二塩基酸ジハライドに代えた混合物を用いれば良い。

【0012】アゾ基含有ポリシロキサン化合物の製造は、塩基触媒の存在下で行うのが好ましい。塩基触媒としては、例えばトリエチルアミン、トリブチルアミン、N、N-ジメチルアニリン、ピペリジン、ピリジン、1, 5-ジアザビシクロ[4, 3, 0]ノネン-5, 1, 8-ジアザビシクロ[5, 4, 0]ウンデセン-7, トリ-n-ブチルアミン、ナトリウムヒドライド、n-ブチルリチウムなどを挙げることができ、これから適宜選択できる。

【0013】また、アゾ基含有ポリシロキサン化合物の合成は、通常溶媒中で行われる。例えば、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサンなどのエーテル類、四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、トリクレンなどのハロゲン化炭化水素類、n-ヘキサン、ベンゼン、キシレンなどの炭化水素類、アセトニトリル、N、N-ジメチルホルムアミド等を挙げることができ、一種または二種以上を用いる。

【0014】一般式(5)で表されるジアミンまたはジヒドロキシ化合物と一般式(6)で表されるアゾ基を含有する二塩基酸ジハライドとの使用割合は、特に限定されず適宜決定されるが、高分子量のものにするには、両者をほぼ等モル程度の割合にするのが好ましい。塩基触媒を用いる場合、その使用量は原料化合物(6)に対して0.5~1.5倍モル程度用いるのが好ましい。

【0015】反応温度は特に限定されないが、アゾ基の分解を防止し、かつ生成物を高分子量にするには、-1

0~80℃が好ましい。反応時間は、特に限定されないが0.5~24時間が好ましい。反応温度は段階的に低温から室温まで上昇させる方法をとっても良い。

【0016】目的物の分取は、用いた原料、塩基触媒、溶媒等の種類に応じて適宜行われる。例えば、粘稠な反応溶液を溶媒で希釈した後、副生した四級アンモニウム塩を水洗いし取り除いた後、乾燥、溶媒除去することにより行われる。

【0017】かくして得られるアゾ基含有ポリシロキサン化合物は、前記のとおり構成成分(2)及び(3)、または構成成分(2)、(3)及び(4)からなるオリゴマーまたはポリマーである。その性状は分子量やポリシロキサンセグメントの含有量により種々変動するが、通常無色または単黄色で粉末状、粘稠油状またはゴム様の物質である。また、溶媒に対する溶解性も上記と同様に分子量やポリシロキサンセグメントの含有量により変動するが、テトラヒドロフラン、ジエチルエーテル、ジメトキシエタン、ジオキサンなどのときエーテル類；四塩化炭素、クロロホルム、塩化メチレン、トリクレンなどのときハロゲン化炭化水素類；トルエン、ベンゼン、キシレンなどのとき芳香族炭化水素類；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサノンなどのときケトン類；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸プロピル、酢酸-n-ブチル、酢酸アミルなどのとき酢酸エステル類などに溶解する。

【0018】一般式(1)で表されるアゾ基含有ポリシロキサン化合物の数平均分子量は、1,500~10,000、好ましくは2,000~60,000である。数平均分子量が1,500未満であると、実質的にアゾ基を保有しない分子がかなり存在することになるため、重合性単量体とのブロック共重合の効率が低下し、本来の機能を示さなくなる。逆に100,000を越えるとブロック共重合に使用する親水性溶媒に対する溶解性が低下し、また溶液粘度が高くなるため、低濃度でプ

ロック共重合が行わなければならない、この場合にはブロック共重合に使用した重合性単量体の重合率が低下するため、長時間の反応を余儀なくされる。

【0019】一般式(1)で表されるアゾ基含有ポリシロキサン化合物の使用量は2~60重量%であり、好ましくは5~30重量%である。その使用量が2重量%未満では、ブロック共重合が極めて困難であり、60重量%を超えるとブロック共重合体樹脂の分子量が低下するばかりでなく、経済的にも好ましくない。

【0020】本発明に用いられるアミノ基含有モノマーは、生成したブロック共重合体樹脂の水溶性またはカチオン電着塗工工程上必要であることは言うまでもない。使用できるアミノ基含有モノマーの具体例としては、ジメチルアミノエチルアクリレート、ジエチルアミノエチルアクリレート、ジメチルアミノプロピルアクリレート、ジメチルアミノエチルメタクリレート、ジエチルアミノエチルメタクリレート、ジメチルアミノプロピルメタクリレート、ジメチルエチルアミノプロピルエチルメタクリルアミドなどを挙げることができる。

【0021】アミノ基含有モノマーの使用量は、目的とする塗料の性質、性能、アゾ基含有ポリシロキサン化合物の種類、量あるいは共重合の相手となる水酸基含有モノマー及びこれと共重合性モノマーの性質または反応条件などにより異なるが、通常樹脂固形分1Kg当たり約0.4~1.0モルである。アミノ基含有モノマーが0.4モル/Kg未満の使用量では樹脂の水中への乳化性が低下するため安定な塗料組成物が得られない。一方、1.0モルを超えて使用すると仕上がり塗膜の黄変の傾向が強くなるので好ましくない。

【0022】水酸基含有モノマーの例としては、2-ヒドロキシエチルアクリレート、2-ヒドロキシエチルメタクリレート、2-ヒドロキシプロピルアクリレート、2-ヒドロキシプロピルメタクリレート、3-ヒドロキシプロピルアクリレート、3-ヒドロキシプロピルメタクリレート、4-ヒドロキシブチルメタクリレート、ジエチレングリコールモノアクリレート、ジエチレングリコールモノメタクリレートなどを挙げることができる。

【0023】水酸基含有モノマーの使用量はアミノ基含有モノマーと同様に各種の要因により変わるが通常樹脂固形分1Kg当たり0.5~3.0モルである。この使用量が0.5モル未満では塗膜性能が劣り、3.0モルを超える場合には塗膜の耐水性を低下させるので好ましくない。

【0024】本発明に用いられる共重合性モノマーとしては特に限定されないが、メチルアクリレート、エチルアクリレート、イソプロピルアクリレート、ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、カプロラクトン変性アクリレート、メチルメタクリレート、エチルメタクリレート、イソプロピルメタクリレート、ブチルメタクリレート、2-エチルヘキシルメタクリレ

ト、トリブチルメタアクリレート、カプロラクトン変性メタクリレート、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、シクロヘキシルメタアクリレートなどが使用できる。

【0025】アミノ基含有モノマー、水酸基含有モノマー、及びこれと共重合性モノマーの3モノマーを含む混合単量体の使用量はアゾ基含有ポリシロキサン化合物2~60重量%に対し、40~98重量%、好ましくは70~95重量% (合計100重量%) である。

【0026】混合単量体の使用量が40重量%未満では、ブロック共重合体の分子量が低下するので好ましくなく、また混合単量体の使用量が98重量%より多い場合はブロック共重合体の合成が極めて困難である。

【0027】カチオン電着塗料用樹脂組成物のためのブロック共重合体樹脂製造に用いる溶媒としては特に限定されないが、例えばメチルアルコール、エチルアルコール、イソプロピルアルコール、n-ブチルアルコールなどのアルコール系溶剤、メチルセルソルブ、エチルセルソルブ、ブチルセルソルブなどのセルソルブ系溶剤、その他カルビトール系溶剤、セルソルブアセテート系溶剤などの溶媒が好ましい。なおこれらの溶剤は単独または併用して使用できる。

【0028】本発明に用いられるブロックイソシアネート化合物の例としては、イソホロンジイソシアネート(IPDI)、ヘキサメチレンジイソシアネート(HDI)、IPDI、HDIの10量体以下のオリゴマーあるいはIPDI、HDIを、ジエチレングリコールやトリメチルプロパンのようなポリオールと反応させたジまたはトリイソシアネート化合物などの化合物のイソシアネート基を、アルコール、カプロラクタム、オキシムなどでブロックしたものを用いる。これらはいずれも非黄変型のイソシアネートである。またトリレンジイソシアネート(TDI)やジフェニルメタンジイソシアネートの同じくブロック体を、耐候性が低下しない程度に使用しても良い。

【0029】本カチオン電着塗料用樹脂組成物の製造方法は、通常のカチオン電着塗料用樹脂に採用されている方法とは異なって、前述したアゾ基含有ポリシロキサン化合物をラジカル重合開始剤として使用するため、一般に用いる低分子の重合開始剤を必要としない。

【0030】即ち、親水性溶媒、アミノ基含有モノマー、水酸基含有モノマー及び共重合性モノマーからなる混合単量体にアゾ基含有ポリシロキサン化合物を溶解させてから昇温することによりアゾ基含有ポリシロキサン化合物中に含まれているアゾ基が分解され、生ずる炭酸ラジカルが重合開始の場となる。従って、ポリシロキサン単位の両延長分子末端より不飽和単量体の重合反応が起こることになる。

【0031】原料の仕込み方法は一括または分割仕込みのどちらでも良く、通常反応温度は60~140℃で、

反応時間は4~20時間程度行われる。

【0032】なお、アゾ基含有ポリシロキサン化合物の濃度が低い場合、またアゾ基含有ポリシロキサン化合物中のポリシロキサン単位の分子量が高いため同分子中に含まれるアゾ基濃度が減少した場合、もしくは触媒効率の低下などにより重合率低下が懸念される場合には、パーオキサイド系及び／またはアゾ系の重合開始剤を反応後半に添加して重合率の向上を図ることもできる。

【0033】この場合に使用する重合開始剤は、一般のパーオキサイド系またはアゾ系の開始剤で良い。パーオキサイド系の重合開始剤の具体例としては、メチルエチルケトンパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、クメンハイドロパーオキサイド、 $t$ -ブチルハイドロパーオキサイドなどが挙げられる。また、アゾ系の開始剤の具体例としては、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、1, 1'-アゾビス(シクロヘキサン-1-カルボニトリル)などが挙げられる。

【0034】また、必要に応じてオクチルメルカプタン、ラウリルメルカプタン、 $\beta$ -メルカプトプロピオン酸、チオグリコール酸オクチルのような連鎖移動剤を分子量調節のために用いることもできる。

【0035】かくして重合されたブロック共重合体樹脂を主成分とする樹脂溶液は、酢酸、乳酸、蟻酸等の酸で中和後、脱イオン水を添加することにより、安全な水性微粒子分散体(カチオン電着塗料用樹脂)となる。

【0036】なお、水性化された安定な微粒子分散体には、主成分のブロック共重合体樹脂のほか、例えば反応中の溶剤による連鎖移動、または連鎖移動剤を使用した場合にはそれによる連鎖移動を受け、ブロック共重合体樹脂にならないアミノ基含有モノマー、水酸基含有モノマーあるいは共重合性モノマーの混合単量体により導かれる重合体、共重合体が生成する。また通常のパーオキサイド系またはアゾ系開始剤をアゾ基含有ポリシロキサン化合物と併用した場合にもブロック共重合体樹脂にならない混合単量体のそれぞれから導かれる重合体、共重合体が生成する。また厳密にはブロック共重合反応中にアゾ基が失活したアゾ基含有ポリシロキサン化合物及び未反応の水酸基またはアミノ基を有する一般式(5)で示されるポリジメチルシロキサンも含まれている。

【0037】本発明のカチオン電着塗料用樹脂組成物の調製方法は特に限定されない。以下に調製方法の一例を示す。

【0038】ブロック共重合体樹脂とブロックイソシアネート化合物を混合し、有色の場合は顔料をサンドミルなどを用いて分散混合した後、酢酸、乳酸、蟻酸などを加えて脱イオン水中に乳化させて、固形分10~20%の安定な微粒子分散体を得る。なお、着色顔料としては特に限定しないが、酸化チタン、ベンガラ、シアニンブルー等を用いても良い。

【0039】

【作用】本発明の塗料用樹脂組成物は、使用するアゾ基含有ポリシロキサン化合物の分子量及びブロック共重合体樹脂中のシロキサン含有量を調整することにより行うことができる。

【0040】ポイントは使用するアゾ基含有ポリシロキサン化合物中のポリシロキサンの分子量が大きくなるほど塗膜の光沢は失われ、またブロック共重合体樹脂中のシロキサン含有量が多くなるほど同様に塗面は艶消しになる。

【0041】この原因は詳細には解明されていないが、塗膜形成時の表面の凹凸の度合いにより影響を受けると推定している。

【0042】他の原因として、例えばポリシロキサンとアクリルの屈折率の差なども起因していると考えられる。また塗膜形成時に樹脂のフローを妨害する成分(例えば部分的な粒子内架橋成分)を微量追加するなどにより艶消しの効果を高めることも可能である。

【0043】更に本発明のカチオン電着塗料用樹脂組成物に用いるブロック共重合体樹脂は、重合開始剤としてアゾ基含有ポリシロキサン化合物を用いるため、ブロック共重合体樹脂主鎖中にシロキサン構造が入ることにより、樹脂そのものが耐候性、耐汚染性、耐水性を付与するシロキサン構造を有することによって安定した性能を示すものと思われる。

【0044】またアミノ基含有モノマー、水酸基含有モノマーも共重合体主鎖を構成するため水性化が極めて容易であり、安定したカチオン電着性塗料用樹脂組成物となる。

【0045】

【実施例】以下、実施例及び比較例を挙げて本発明を更に詳細に説明する。なお、製造例、実施例、比較例及び応用参考例中の部は特に断りのないかぎり重量部である。

【0046】(製造例1) 温度計、攪拌機、還流冷却器及び塩化カルシウム管のついた四ツ口フラスコに分子量が10,000の両末端にアミノ基を有するポリジメチルシロキサン(一般式(5)において、 $R_1$ 及び $R_2$ がメチル基、 $E$ は $-NH_2$ 、 $D$ は $-(CH_2)_n$ 、 $n$ が平均133である信越化学工業(株)製品X-22-161F)200部、トリエチルアミン4.04部、及びクロロホルム100部を仕込み、充分攪拌した。次いで氷冷下に4, 4'-アゾビス(4-シアノペンタン酸クロライド)6.34部とクロロホルム97.9部からなる溶液を40分かけて滴下した。滴下終了後、室温で2時間反応してからクロロホルム100部を追加、滴下して希釈し、水洗によりトリエチルアミン塩酸塩などの水溶性成分を除去してから減圧乾燥した。

【0047】得られたアゾ基含有ポリジメチルシロキサン化合物の数平均分子量は、GPC分析より86,000



0であった。また、DSC (示差走査熱量計) より求めたアゾ基の分解温度は92.5℃で、その分解エンタルピーは-16.1mJ/mgであったが、140℃、5時間熱処理後の熱収支は現れなかった。

【0048】(製造例2) 温度計、攪拌機、還流冷却器及び塩化カルシウム管のついた四ツ口フラスコに分子量が4,600の両末端にアミノ基を有するポリジメチルシロキサン(一般式(5)において、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>がメチル基、Eは-NH<sub>2</sub>、Dは-(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-、nが平均60である信越化学工業(株)製品X-22-161C)100部、トリエチルアミン4.38部、及びクロロホルム86.8部を仕込み、充分攪拌した。次いで氷冷下に4,4'-アゾビス(-4-シアノペンタン酸クロライド)6.89部とクロロホルム86.8部からなる溶液を40分かけて滴下した。滴下終了後、室温で2時間反応してからクロロホルム50部を追加、滴下して希釈し、水洗によりトリエチルアミン塩酸塩などの水溶性成分を除去してから減圧乾燥した。

【0049】得られたアゾ基含有ポリジメチルシロキサン化合物の数平均分子量は、GPC分析より29,000であった。また、DSC (示差走査熱量計) より求めたアゾ基の分解温度は93.6℃で、その分解エンタルピーは-39.3mJ/mgであったが、140℃、5時間熱処理後の熱収支は現れなかった。

【0050】(実施例1) 攪拌機、熱交換器及び温度計を備えた3000mlの四ツ口フラスコに、表1記載の処方に従って製造例1で得られたアゾ基含有ポリジメチルシロキサン化合物9.6g、2-(ジメチルアミノ)エチルメタクリレート8.6g、2-ヒドロキシエチルメタクリレート17.3g、メチルメタクリレート25.9g、2-エチルヘキシルアクリレート34.6g、イソプロピルアルコール54.4g、ブチルセルソ

ルブ9.6gを一括して仕込み、攪拌下約80℃の温度で7時間溶液重合を行った。次いで反応物溶液にイソホロン系ブロックイソシアネート化合物36.9gを混合し、温度を約60℃とし、酢酸を用いて中和後、脱イオン水を徐々に添加して水性化し、安定な微粒子分散体(カチオン電着塗料用樹脂組成物)とした。

【0051】(実施例2~4) 表1に記載した組成物を使用した以外は実施例1と同様にカチオン電着塗料用樹脂組成物を製造した。

10 【0052】(比較例1) 製造例1~2で得られたアゾ基含有ポリジメチルシロキサン化合物の代わりに2,2'-アゾビスイソブチロニトリルを用いた以外は実施例1~4と同様に行って重合体を得た。

【0053】(比較例2~3) 表1に記載した組成物を使用した以外は比較例1と同様である。

【0054】(応用参考例1~12及び応用比較参考例1~3) 実施例1~4及び比較例1~3で得られた電着塗料を用い、カチオン電着を行い、表2、表3の結果を得た。なお、用いた被塗装物、電着塗装条件及び塗膜性能評価方法は次の要領で行った。

【0055】イ) 被塗物: 応用参考例1~4及び応用比較参考例1~3

磷酸亜鉛処理鋼板、0.8×70×150mm

: 応用参考例5~8

SUS304、0.8×70×150mm

: 応用参考例9~12

アルミ板 JIS1100、0.8×70×150mm

ロ) 電着塗装: 電圧200V、2分/30℃、電極間距離150mm

【0056】

【表1】

	実 施 例				比 較 例		
	1	2	3	4	1	2	3
IPA	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4	54.4
BC	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6	9.6
MAI-1	9.6	--	19.1	11.5	--	--	--
MAI-2	--	9.6	--	--	--	--	--
AIBN	--	--	--	--	1.9	1.9	1.9
DM	8.6	6.7	12.5	6.7	9.5	7.4	15.2
HEMA	17.3	24.0	14.4	24.0	18.8	26.1	17.7
MMA	25.9	34.6	17.9	28.8	28.2	37.6	33.4
CHMA	--	--	10.0	--	--	--	--
BuA	--	--	9.6	4.8	--	--	11.8
EHA	34.6	21.1	12.5	19.5	37.6	23.0	15.3
KBM-503	--	--	--	0.7	--	--	0.7
BL-4165	36.9	36.9	--	36.9	36.9	36.9	36.9
BL-2175	--	--	34.3	--	--	--	--
酢酸	2.6	2.1	3.8	2.1	2.9	2.2	4.7
脱イオン水	1000.5	1000.1	1001.9	1000.1	1000.2	1000.9	998.4
計	1200.0	1200.0	1200.0	1200.0	1200.0	1200.0	1200.0

【0057】IPA : イソプロピルアルコール

BC : ブチルセルソルブ

MAI-1 : 製造例1で合成したアゾ基含有ポリジメチルシロキサン化合物

MAI-2 : 製造例2で合成したアゾ基含有ポリジメチルシロキサン化合物

AIBN : アゾビスイソブチロニトリル

DM : 2-ジメチルアミノエチルメタクリレート 30

HEMA : 2-ヒドロキシエチルメタクリレート

MMA : メチルメタクリレート

CHMA : シクロヘキシルメタクリレート

BuA : ブチルアクリレート

EHA : 2-エチルヘキシルアクリレート

KBM-503 : 3-(メタ)-アクリロキシプロピルトリメトキシシラン (信越化学工業株式会社製)

BL-4165 : 住友バイエルウレタン株式会社製 固形分65%

BL-2175 : 三菱化成株式会社製 固形分70% 40

【0058】

【表2】

応 用 参 考 例								
	1	2	3	4	5	6	7	8
外観	○	○	○	○	○	○	○	○
水接触角	95	98	93	93	95	98	93	93
付着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
鉛筆硬度	2 H	2 H	2 H	2 H	2 H	2 H	2 H	2 H
耐候性	○	○	○	○	○	○	○	○
光沢	半艶	艶有り	艶消し	艶消し	半艶	艶有り	艶消し	艶消し
耐汚染性	○	○	○	○	○	○	○	○

\* [0059]  
[表3]

10

20

30

\*

	応用参考例				応用比較参考例		
	9	10	11	12	1	2	3
外観	○	○	○	○	○	○	○
水接触角	95	98	93	93	72	72	70
付着性	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100	100/100
鉛筆硬度	2H	2H	2H	2H	2H	2H	2H
耐候性	○	○	○	○	△	△	△
光沢	半艶	艶有り	艶消し	艶消し	艶有り	艶有り	艶有り
耐汚染性	○	○	○	○	×	×	×

【0060】外観 : 目視判定

○…塗膜が平滑で肌荒れ、艶むらが全く認められない。

×…肌あれ、艶むらが認められる。

水接触角 : 電着塗装板上に水滴を落としその表面接触角を測定

50 付着性 : 塗面に1mm間隔の基準目(10×10)を

入れ、セロハンテープを貼りつけた後に剥離し、残った塗膜の数で評価

鉛筆硬度：「三菱ユニ」（三菱鉛筆（株）製）を用いて塗膜に傷がつくまでの硬度で評価

耐候性：JIS S-W-M 4000時間後のチョーキング、剥離を評価

○…チョーキング、剥離が全く認められない。

△…チョーキング、剥離が一部認められる。

×…チョーキング、剥離が認められる。

光沢：目視判定

耐汚染性：10%カーボン懸濁液に24時間/30℃で浸漬した後、水洗して汚れを評価

○…汚れが全く認められない。

×…汚れが認められる。

【0061】

【発明の効果】本発明のカチオン電着塗料組成物は、アゾ基含有ポリシロキサン化合物を重合開始剤としてアミノ基含有モノマー、水酸基含有モノマー、共重合性モノマーからなる混合単量体と共に共重合した、いわゆるシロキサン単位を有する構造部分とのブロック共重合体をブロックイソシアネート化合物と混合させ、酸で中和後水性化することを特徴とするものである。

【0062】このため、通常のラジカル発生剤を重合開始剤とした樹脂組成物に比し、水接触角が大きく（撥水性あり）、耐候性、耐汚染性に優れ、特に塗面を艶消しから艶有りまで自由に調整可能な特徴を有しており、屋外や風雨にさらされざるを得ないような家庭電化製品、エクステリア品等の塗料として有用なものである。

フロントページの続き

(72)発明者 渡辺 稔

兵庫県電野市電野町日山16